

特 許 協 力 条 約

P C T

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第 12 条、法施行規則第 56 条）

〔P C T36 条及びP C T規則 70〕

出願人又は代理人 の書類記号 PCT0095	今後の手続きについては、様式P C T／I P E A／4 1 6を参照すること。	
国際出願番号 P C T／J P 2 0 0 5／0 0 5 3 5 4	国際出願日 (日. 月. 年) 2 4. 0 3. 2 0 0 5	優先日 (日. 月. 年) 3 1. 0 3. 2 0 0 4
国際特許分類 ( I P C ) Int.Cl. G03G9/087(2006. 01), G03G9/08(2006. 01), G03G9/09(2006. 01)		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社巴川製紙所		

1. この報告書は、P C T35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第 57 条 ( P C T36 条 ) の規定に従い送付する。	
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。	
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で 7 ページである。  <input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 ( P C T規則 70. 16 及び実施細則第 607 号参照)  <input type="checkbox"/> 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙  b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)	
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  <input checked="" type="checkbox"/> 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎 <input type="checkbox"/> 第 II 欄 優先権 <input type="checkbox"/> 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 <input type="checkbox"/> 第 IV 欄 発明の単一性の欠如 <input checked="" type="checkbox"/> 第 V 欄 P C T35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 <input type="checkbox"/> 第 VI 欄 ある種の引用文献 <input type="checkbox"/> 第 VII 欄 国際出願の不備 <input type="checkbox"/> 第 VIII 欄 国際出願に対する意見	

国際予備審査の請求書を受理した日 2 6. 0 1. 2 0 0 6	国際予備審査報告を作成した日 0 5. 0 4. 2 0 0 6		
名称及びあて先 日本国特許庁 ( I P E A／J P ) 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 浅野 美奈	2 H	3 4 9 3
	電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 2 3 1		

第 I 欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

☒ 出願時の言語による国際出願

☐ 出願時の言語から次の目的のための言語である \_\_\_\_\_ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文

☐ 国際調査（P C T 規則12.3(a)及び23.1(b)）

☐ 国際公開（P C T 規則12.4(a)）

☐ 国際予備審査（P C T 規則55.2(a)又は55.3(a)）
2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。（法第6条（P C T 14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。）

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 2, 7 – 1 4, 1 7 – 1 9 \_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの

第 3 – 6, 1 5, 1 6 \_\_\_\_\_ ページ\*、2 6 . 0 1 . 2 0 0 6 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ ページ\*、 \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 4 – 9 \_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの

第 \_\_\_\_\_ 項\*、P C T 1 9 条の規定に基づき補正されたもの

第 1 \_\_\_\_\_ 項\*、2 6 . 0 1 . 2 0 0 6 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ 項\*、 \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 \_\_\_\_\_ ページ／図、出願時に提出されたもの

第 \_\_\_\_\_ ページ／図\*、 \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 \_\_\_\_\_ ページ／図\*、 \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル  
配列表に関する補充欄を参照すること。
3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ

☒ 請求の範囲 第 2, 3 \_\_\_\_\_ 項

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ／図

☐ 配列表（具体的に記載すること） \_\_\_\_\_

☐ 配列表に関連するテーブル（具体的に記載すること） \_\_\_\_\_
4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（P C T 規則 70.2(c)）

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ

☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ／図

☐ 配列表（具体的に記載すること） \_\_\_\_\_

☐ 配列表に関連するテーブル（具体的に記載すること） \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に “superseded” と記入されることがある。

第Ⅴ欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性（N）	請求の範囲	6	有
	請求の範囲	1， 4， 5， 7－9	無
進歩性（IS）	請求の範囲		有
	請求の範囲	1， 4－9	無
産業上の利用可能性（IA）	請求の範囲	1， 4－9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明（PCT規則70.7）

文献1：JP 11－52615 A  
（出光興産株式会社、出光石油化学株式会社）1999.02.26，  
請求項1，請求項3，請求項13，合成例8，実施例7，第1表－1，  
段落【0019】－【0020】，【0041】  
文献2：JP 9－80814 A（キャノン株式会社）1997.03.28，  
請求項3，段落【0112】－【0115】，表1，表2，表3  
& JP 3352297 B

請求の範囲1、4、5、7－9に係る発明は、上記文献1の請求項1、請求項3、請求項13，合成例8、実施例7、第1表－1、段落【0019】－【0020】、および【0041】に記載されており、新規性、進歩性を有しない。

請求の範囲6に係る発明は、文献1と文献2とにより、進歩性を有しない。文献2の段落【0112】－【0115】には、定着性と成形性の観点から、トナーの結着樹脂として、メルトフローレートの高いものと低いもの2種の樹脂を用いる旨記載がある。文献1の2種の樹脂のそれぞれのメルトフローレートを、文献2を参照してそれぞれ異なるものとするとともに、メルトフローレートの比を本願発明の数値範囲内にすることは当業者にとって容易である。

である。しかしながら、この文献では、低分子量成分（ワックス）をトナー粒子重量に対して7～20重量%含有しているため、トナー粒子同士が融着したり、あるいは現像器を構成する帯電部材にトナーが融着しやすいので、トナーの耐融着性が悪化しやすい。さらに、この方法では、トナー製造時において、結着樹脂に、多量の低分子量成分を均一に分散し、かつ微分散させることが容易ではないため、トナーの成形性が十分でなく、また、このように分散性が低い場合には、耐融着性が悪化しやすい。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、結着樹脂が脂環式オレフィン系樹脂を含有する場合であっても、現像により形成されたトナー画像を通常の加熱ロール定着機によって転写紙に定着させる場合において、広い温度範囲において、オフセット現象及び巻付き現象が起こらない、すなわち高温側の定着特性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の課題は、定着特性に優れるとともに、耐融着性にも優れる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、少なくとも、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）と、着色剤とを熔融混練し、この熔融混練物を粉碎、分級して得られたトナーは、トナー定着時において、オフセット現象及び巻付き現象が起こらない温度範囲が広くなり、かつトナーの耐融着性が改善され、良好なトナー画像を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明の静電荷像現像用トナー（以下、トナーと称する）は、少なくとも結着樹脂と、着色剤とで構成されており、前記結着樹脂は、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有し、前記脂環式オレフィン系樹脂（A）が、環状オレフィン（A1）と非環式不飽和単量体（A2）とを構成単位としている共重合体であり、前記非環式不飽和単量体（A2）が炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンである。熱可塑性エラストマー（B）は、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、及びスチレン

系エラストマーから選ばれた少なくとも一種であることが好ましい（請求項4）。また、熱可塑性エラストマー（B）の融点は60～190℃であることが好ましい（請求項5）。脂環式オレフィン系樹脂（A）のメルトフローレート（Ma）と、熱可塑性エラストマー（B）のメルトフローレート（Mb）との比（Ma/Mb）は0.1～20であることが好ましい（請求項6）。脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）との割合〔（A）／（B）〕は重量比で70／30～99.5／0.5であることが好ましい（請求項7）。また、本発明のトナーは、非磁性1成分現像方式用トナーに適する（請求項8）。また、本発明のトナーは、フルカラー用トナーに適する（請求項9）。

#### 発明の効果

- [0011] 本発明のトナーは、前記の課題を解決した静電荷像現像用トナーであり、結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂（A）と、熱可塑性エラストマー（B）とを含有しているため、トナー溶融時において粘弾性特性が適当であり、定着特性に優れる。また、本発明のトナーは定着特性に優れるとともに、耐融着性にも優れる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明のトナーは、少なくとも、脂環式オレフィン系樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）とを含有した結着樹脂と、着色剤とで構成される。以下これらについて詳細に説明する。

- [0013] [脂環式オレフィン系樹脂（A）]

脂環式オレフィン系樹脂（A）は、環状オレフィン（A1）と非環式不飽和単量体（A2）で構成されている共重合体であり、これにより、粉碎性、加工性、機械特性等が優れる。

環状オレフィン（A1）としては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環環状オレフィン又はこれらの誘導体、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどの環状共役ジエン又はこれらの誘導体、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロデセン、テトラシクロドデセン、ヘキサシクロヘプタデセンなどの多環状オレフィ

ン又はこれらの誘導体、ビニルシクロブタン、ビニルシクロブテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクタン、ビニルシクロオクテンなどのビニル脂環式炭化水素又はこれらの誘導体、スチレンなどのビニル芳香族系単量体の芳香環部分の水素化物又はこれらの誘導体、などの、少なくとも1つの二重結合を有する環式及び／又は多環式オレフィン系化合物が例示できる。これらの環状オレフィン（A1）は単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。前記誘導体としては、アルキル置換体、アルキリデン置換体、アルコキシ置換体、アシル置換体、ハロゲン置換体、カルボキシル置換体等が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、成形性及び透明性等の観点から、通常、4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個程度である。

[0014] 非環式不飽和単量体（A2）は、炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィンであり、これにより、トナーに柔軟性が付与される。

炭素数 2 ～ 10 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の  $\alpha$ -C<sub>2-10</sub>オレフィン（好ましくは  $\alpha$ -C<sub>2-6</sub>オレフィン、さらに好ましくは  $\alpha$ -C<sub>2-4</sub>オレフィン）が挙げられる。これらのオレフィンは、単独で又は2種類以上組み合わせて使用してもよい。これらのオレフィンのうち、エチレン、プロピレンが特に好ましい。

非環式不飽和単量体（A2）の使用量は、環状オレフィン（A1）100モルに対して、0～100モル、好ましくは0～90モル、さらに好ましくは0～80モル程度の範囲から選択できる。

[0015] 脂環式オレフィン系樹脂（A）は、具体的には、エチレン又はプロピレンと、ノルボルネンとの共重合体（エチレン-ノルボルネン共重合体、プロピレン-ノルボルネン共重合体など）が好ましく使用でき、不飽和二重結合が無く、無色透明で高い光透過率を有するものであることが好ましい。

[0016] 脂環式オレフィン系樹脂（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量が4万以上の分子量体の含有率が10～40重量%であり、かつ分子量40万以上の分子量体の含有率が5～20重量%であることが好ましい。それぞれの分子量体の含有率が前記範囲内からはずれると、成形性や透明性などが十分でない。使用したGPC測定機は、日本分光社製、商品名JASCO GULLIVER SERIES AS-950型およびPU-980型である。

[0017] 脂環式オレフィン系樹脂（A）のガラス転移温度は、環状オレフィン（A1）と非環式不飽和単量体（A2）との組成比で決まり、通常、50～200℃程度であり、用途や成形温度に応じて適宜選択できる。トナー用としては、50～80℃、好ましくは50～70℃、さらに好ましくは50℃～65℃程度である。脂環式オレフィン系樹脂（A）のガラス転移温度が80℃を越えて高いと、定着特性が悪化するとともに、剛性や耐衝撃性が高くなるためトナーの成形性も十分でなく、50℃未満の場合は、定着特性が悪化するとともに、耐融着性が低下する。

[0018] 脂環式オレフィン系樹脂（A）は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などを既知の方法により導入してもよい。さらに、カルボキシル基を導入した脂環式オレフィン系樹脂



一成分現像方式、磁性一成分現像方式、二成分現像方式、その他の現像方式に使用できる。磁性一成分現像方式用トナーは、前記段落〔0033〕に記載の磁性粉を結着樹脂に混合し磁性トナーとして使用し、二成分現像方式用トナーはキャリアと混合して使用する。装置の簡便性やコスト的な観点から、非磁性一成分現像方式用トナーとして使用されることが好ましい。

[0040] 二成分現像方式でのキャリアとしては、例えば、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、鉄、ガラスビーズなどを使用できる。これらのキャリアは単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。キャリアの平均粒子径は $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、キャリアの表面は、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂などの被覆剤で被覆されていてもよい。

[0041] 本発明のトナーは、モノクロ用トナーであってもよくフルカラー用トナーであってもよい。モノクロ用トナーでは、着色剤として非磁性トナーには前記段落〔0029〕に記載のカーボンブラック、磁性系トナーには前記段落〔0029〕に記載のカーボンブラックの他、前記段落〔0033〕に記載の磁性粉の内黒色のものを使用できる。フルカラー用トナーでは、着色剤として、前記段落〔0030〕記載のカラー用顔料を使用できる。

[0042] [トナーの製造方法]

本発明のトナーの製造方法は、特に制限されないが、通常、結着樹脂、着色剤、およびその他の添加剤を乾式混合、熱溶融混練して溶融混練物を作製し、ついで該溶融混練物を粉砕および分級して所望の粒子径および粒子形状のトナーを得ることができる。トナーの製造方法は、結着樹脂を重合しながらトナー粒子を得る方法であってもよい。

乾式混合方法としては、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンミキサーなどの攪拌機による方法を用いることができる。

熱溶融混練方法としては、種々の方法、例えば、2軸押出機による方法、バンバリーミキサーによる方法、加圧ローラによる方法、加圧ニーダーによる方法などの慣用の方法を用いることができる。熱溶融混練方法としては、成形性および汎用性の観点から2軸押出機による方法が好ましい。溶融混練物は、2軸押出機により溶融混練し、2軸押出機の先端部の口金（ダイ）より押出すことにより得られる。2軸押出機の混練



温度は50～220℃、好ましくは70～200℃、さらに好ましくは80～180℃程度である。

本発明に用いる脂環式オレフィン樹脂（A）と熱可塑性エラストマー（B）は熱溶融混練時での各材料成分の良好なる分散性を配慮したものであるので、製造時の成形性にも優れている。

粉碎方法としては、ハンマーミル、カッターミルあるいはジェットミル等の粉碎機による粉碎方法が挙げられる。

また、分級法としては、通常、乾式遠心分級機のような気流分級機が使用できる。

このようにして得られたトナーの体積平均粒子径は、通常、6～10 $\mu$ m程度であり、好ましくは6～9 $\mu$ m、さらに好ましくは6～8 $\mu$ mである。体積平均粒子径は、粒度分布測定装置（マルチサイザーⅠⅠ、ベックマン・コールター社製）を用いて測定した体積50%径である。

また、トナー表面には、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の攪拌機を用いて攪拌することにより、前記段落〔0037〕～〔0038〕に記載の無機微粒子および樹脂微粉末を付着させてもよい。

#### [0043] [実施例]

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた材料成分、物性の測定方法、およびトナーの評価方法を以下に示す。

#### [材料成分]

##### <結着樹脂>

CO：脂環式オレフィン系樹脂（エチレンーノルボルネン共重合体、ティコナ社製、商品名：TOPAS COC、重量平均分子量（Mw）：200,000、数平均分子量（Mn）：5,000、Mw/Mn：40）

TPO：オレフィン系熱可塑性エラストマー（硬質成分：ポリプロピレン、軟質成分：エチレンープロピレンゴム、融点155℃、出光石油化学（株）製、商品名：R110E）

TPEE：ポリエステル系熱可塑性エラストマー（硬質成分：ポリブチレンテレフタレート、軟質成分：ポリエーテル、融点163℃、東レ・デュポン（株）製、商品名：ハイトレル

請求の範囲

- [1] (補正後) 少なくとも結着樹脂と着色剤とで構成されている静電荷像現像用トナーであって、  
前記結着樹脂が、脂環式オレフィン系樹脂 (A) と、熱可塑性エラストマー (B) とを含有し、  
前記脂環式オレフィン系樹脂 (A) が、環状オレフィン (A 1) と非環式不飽和単量体 (A 2) とを構成単位としている共重合体であり、  
前記非環式不飽和単量体 (A 2) が炭素数 2 ～ 10 の  $\alpha$ -オレフィンであることを特徴とする  
静電荷像現像用トナー。
- [2] (削除)
- [3] (削除)
- [4] 熱可塑性エラストマー (B) が、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。
- [5] 熱可塑性エラストマー (B) の融点が 60 ～ 190℃であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。
- [6] 脂環式オレフィン系樹脂 (A) のメルトフローレート (Ma) と、熱可塑性エラストマー (B) のメルトフローレート (Mb) との比 (Ma / Mb) が 0.1 ～ 20であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。
- [7] 結着樹脂中の脂環式オレフィン系樹脂 (A) と、熱可塑性エラストマー (B) との割合 [(A) / (B)] が重量比で 70 / 30 ～ 99.5 / 0.5であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。
- [8] 非磁性一成分現像方式用トナーであることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。
- [9] フルカラー用トナーであることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。